

JP 05080009

DERWENT-ACC-NO: 1993-140893

DERWENT-WEEK: 199317

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbonate concn. measuring appts. - includes
gas sepn. appts. sepd. by into 2
channels, 1st contg. acid and water, 2nd contg. alkali
soln. reacting with obtd. carbon di:oxide etc.

PATENT-ASSIGNEE: AOKI T[AOKII] , KUBOTA CORP[KUBI]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0240060 (September 20, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 05080009 A	March 30, 1993	N/A
005 G01N 027/08		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05080009A	N/A	1991JP-0240060
September 20, 1991		

INT-CL (IPC): G01N027/08, G01N031/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05080009A

BASIC-ABSTRACT:

In the measurement process, channels (1B, 1C) of a gas sepn. device (1) are sepd. by a gas permeable membrane (1a). An acid soln. (4) is added to one channel (1B) so that the carbonate in the sample water (3) is sepd. as carbon dioxide gas, while an alkali soln. (5) is allowed to pass through the other channel (1C) to react with the carbon dioxide gas which permeates through the

(1A). The

of the alkali soln.

after

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-80009

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 1 N 27/08
31/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7363-2J

E 7906-2J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-240060

(22)出願日 平成3年(1991)9月20日

(71)出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(71)出願人 591060832

青木 豊明

大阪府枚方市楠葉野田3丁目37番32号

(72)発明者 河本 公太郎

大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株
式会社クボタ枚方製造所内

(72)発明者 青木 豊明

大阪府枚方市楠葉野田3丁目37番32号

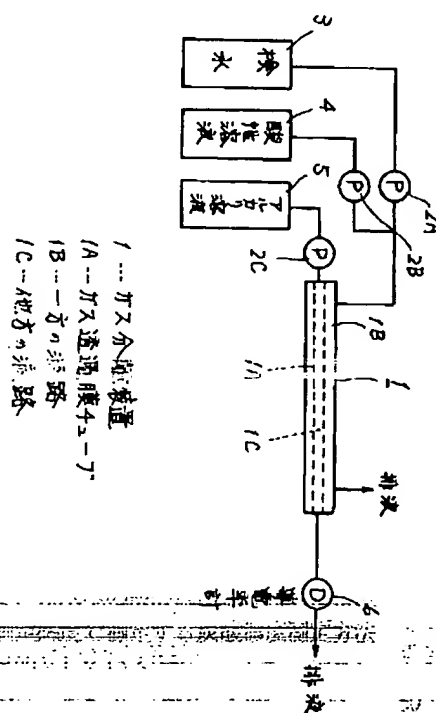
(74)代理人 弁理士 森本 義弘

(54)【発明の名称】 炭酸濃度測定方法

(57)【要約】

【目的】 検水中の炭酸濃度を精度よく、しかも高い測定感度で測定する。

【構成】 ガス分離装置1の流路をガス透過膜1Aによって隔て、このガス分離装置1の一方の流路1Bに酸性溶液4を添加して検水3中の炭酸を炭酸ガスとして分離した検水3を流通させ、他方の流路1Cにアルカリ溶液5を流通させてガス分離装置1のガス透過膜1Aを透過した炭酸ガスと反応させ、他方の流路1Cの下流に炭酸ガスと反応したアルカリ溶液5の導電率を測定することによって検水3中の炭酸濃度を測定する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス分離装置の流路をガス透過膜によって隔て、このガス分離装置の一方の流路に酸性溶液を添加して検水中の炭酸を炭酸ガスとして分離した検水を流通させ、他方の流路にアルカリ溶液を流通させてガス分離装置のガス透過膜を透過した炭酸ガスと反応させ、他方の流路の下流に炭酸ガスと反応したアルカリ溶液の導電率を測定することによって検水中の炭酸濃度を測定することを特徴とする炭酸濃度測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、検水中の炭酸の濃度を測定する炭酸濃度測定方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、検水中に酸を加えて炭酸ガス(CO_2)を発生させ、この炭酸ガスを測定することによって検水中の成分を測定する方法として、例えば、特公平3-3906の液中の炭酸塩濃度及び亜硫酸塩濃度の連続測定方法がある。

【0003】この測定方法は、検水に硫酸を添加し、検水中に含まれる炭酸イオンを炭酸ガスとして発生させ、発生した炭酸ガスを空気をキャリアガスとして CO_2 計に送り込み CO_2 計の指示値から検水中の炭酸塩濃度等を測定する方法である。

【0004】また、ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 50, NO. 11, SEPTEMBER 1978には、検水に過塩素酸や硫酸を添加し、シリコンを材質とした内管を持つ二重管構造のガス分離装置で気液分離し、内管中を流れる純水に炭酸ガスを溶解させ、その純水の導電率変化を測定することにより検水中の炭酸濃度を測定する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の測定装置のうち、前者の特公平3-3906の液中の炭酸塩濃度及び亜硫酸塩濃度の連続測定方法は、硫酸を添加して発生する炭酸ガス量を検知する CO_2 計に限界があり測定感度が低いという問題点がある。しかも、キャリアガスとして使用する空気にも炭酸ガスが含まれており、この含まれた炭酸ガスも測定することになり、空気中に含まれる炭酸ガスの影響を受けることになる。

【0006】また、後者のANALYTICAL CHEMISTRYに掲載された純水に炭酸ガスを溶解させ検水中の炭酸濃度を測定する方法は、気液分離された炭酸ガスが純水に溶解する量には限界があってこの方法も測定感度が低いという問題点がある。

【0007】本発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、検水中の炭酸濃度を連続的に精度よく、しかも高い測定感度で測定する炭酸濃度測定方法を提供することを目的としている。

【0008】

2

【課題を解決するための手段】本発明の炭酸濃度測定方法は、ガス分離装置の流路をガス透過膜によって隔て、このガス分離装置の一方の流路に酸性溶液を添加して検水中の炭酸を炭酸ガスとして分離した検水を流通させ、他方の流路にアルカリ溶液を流通させてガス分離装置のガス透過膜を透過した炭酸ガスと反応させ、他方の流路の下流に炭酸ガスと反応したアルカリ溶液の導電率を測定することによって検水中の炭酸濃度を測定する。

【0009】

10 【作用】上記構成において、検水に酸性溶液を添加すると検水中の炭酸は、炭酸ガスの状態になる。この炭酸ガスがガス透過膜を透過して他方の流路を流れるアルカリ溶液と反応し、アルカリ溶液の導電率が変化する。導電率の変化量は、炭酸ガスがアルカリ溶液と反応して発生する炭酸イオンの量によって決定される。よってアルカリ溶液の導電率の変化を導電率計で測定することによって検水中の炭酸濃度を測定することができる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例における検水中の炭酸濃度を連続的に測定する場合の概略図である。

【0011】図1において1は、ガス分離装置であって、ガス透過膜チューブ1Aによって隔てられた一対の流路のうち一方の流路1Bの上流側から、第1送液ポンプ2Aと、第2送液ポンプ2Bによって検水3と酸性溶液4の混合液が送り込まれ、他方の流路1Cの上流側から第3送液ポンプ2Cによってアルカリ溶液5が送り込まれる。一方の流路1Bの検水3と酸性溶液4は排液として下流側から排出され、他方の流路1Cのアルカリ溶液5は導電率計6に流入して導電率が計測された後、排液として排出される。

【0012】ガス分離装置1は、長尺状の筒であって、中央長手方向に炭酸ガスを透過するテフロン製のガス透過膜チューブ1Aが配設され、一方の流路1B側から他方の流路1C側に炭酸ガスが透過するようになっている。テフロンは、気液分離を行なう上で効率のよい材質であるが、ガス透過膜チューブ1Aの材料は、テフロンに限定されずポリエチレン、ポリスチレンなどであってもよい。

40 【0013】つぎに、検水3中の炭酸濃度の測定方法を説明する。第1送液ポンプ2Aを駆動して検水3を通水すると共に、第2送液ポンプ2Bを駆動して酸性溶液4を通水し、両液を混合してガス分離装置1の一方の流路1Bに送り込む。検水3に添加する酸性溶液4は、硫酸(H_2SO_4)、過塩素酸(HClO_4)、硝酸(HNO_3)、塩酸(HCl)等を使用する。

【0014】検水3中には炭酸(H_2CO_3)が溶融しているが、この炭酸に前記のような酸性溶液4を混合すると炭酸ガス(CO_2)が発生する。このようにして発生した炭酸ガスは、ガス分離装置1の一方の流路1Bの上流

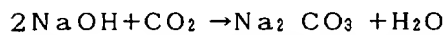
50

側から下流側に流れているうちに、炭酸ガスだけガス透過膜チューブ1Aを透過して他方の流路1C内に流れ込む。

【0015】他方の流路1Cは、第3送液ポンプ2Cが駆動してアルカリ溶液5が流れている。このアルカリ溶液5は、水酸化ナトリウム(NaOH)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、酢酸ナトリウム($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$)等を持ち、このアルカリ溶液5の濃度を色々変えることによって、検水3中の広い範囲の炭酸濃度を測定することを可能としている。

【0016】前記のようにガス透過膜チューブ1Aを透過した炭酸ガスは、他方の流路1C内の前記アルカリ溶液5と反応して炭酸塩を生成する。例えば、炭酸ガスが水酸化ナトリウムと反応する場合は以下のような反応式になる。

【0017】



水酸化ナトリウム溶液に炭酸ガスが反応することによって溶液の導電率が変化する。導電率の変化量は炭酸ガスの量に対応して水酸化ナトリウム(NaOH)が減少し、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)が生成する量によって変化する。よって、他方の流路1Cの下流に設置された導電率計6によってアルカリ溶液5の導電率の変化量($2[\text{OH}^-] - [\text{CO}_3^{2-}]$)を導電率計6で測定することによって検水3中の炭酸濃度を測定することができる。

【0018】図2は、酸性溶液4に1Nの硫酸(H_2SO_4)を用い、アルカリ溶液5に1mM(単位、ミリモラー)と2mMの水酸化ナトリウム(NaOH)を用いた実施例で炭酸イオン濃度と導電率減少量($\mu\text{S}/\text{cm}$, 単位、マイクロジメンズ/センチメートル)の関係を図にしたもので、炭酸イオン濃度が増すと導電率が下がることを示している。

【0019】図3(イ)は、ガス分離装置1の他の実施例を示したものでガス分離装置1内に複数本のガス透過膜チューブ1Aが配設されている。ガス透過膜チューブ1A内にアルカリ溶液5を流し、チューブ1Aの外側の流路に検水3と酸性溶液4が流れるように構成されている。このようにガス透過膜チューブ1Aを複数本配設することによって、ガス透過膜チューブ1Aの表面積が広くなりその分炭酸ガスの透過量が大きくなり、炭酸濃度の計測の感度が高くなる。

【0020】図3(ロ)は、ガス分離装置1のその他の実施例を示したもので、断面コ字状に形成された長尺状

の2つの部材の間にガス透過膜11を挟みこんで製作されたもので、片側の流路に検水3と酸性溶液4が、もう片側の流路にアルカリ溶液5が流れるようになっている。

【0021】上記実施例では一方の流路1Bの上流側から、検水3と酸性溶液4の混合液が送り込まれ、他方の流路1Cの上流側からアルカリ溶液5が送り込まれているが、検水3と酸性溶液4の混合液とアルカリ溶液5を流す流路を逆にてもよい。即ち、一方の流路1Bの上流側から、アルカリ溶液5を送り込み、他方の流路1Cの上流側から検水3と酸性溶液4の混合液を送り込んでもよい。

【0022】また、上記実施例のいずれも、ガス分離装置1を流れる液体の流れる方向は、上流側から下流側に同一方向に流すように構成しているが、溶液の流れを相対向するように、例えば、一方の流路1Bは上流から下流側に、他方の流路1Cは下流側から上流側に流れるようにしてもよい。このように、液体の流れる方向を逆方向にすることによって、ガス透過膜を透過した炭酸ガスがアルカリ溶液5と良好に反応して測定精度が向上する。

【0023】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、検水中から分離した炭酸ガスをアルカリ溶液と反応させて測定するため、測定感度が向上する。しかも、検水中の炭酸を炭酸ガスとして気液分離するために検水中の共存物質の影響を受けない。さらに、一方の流路を流れるアルカリ溶液の濃度を変えることにより検水中の広い範囲の炭酸濃度の測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における炭酸濃度測定方法の概略図である。

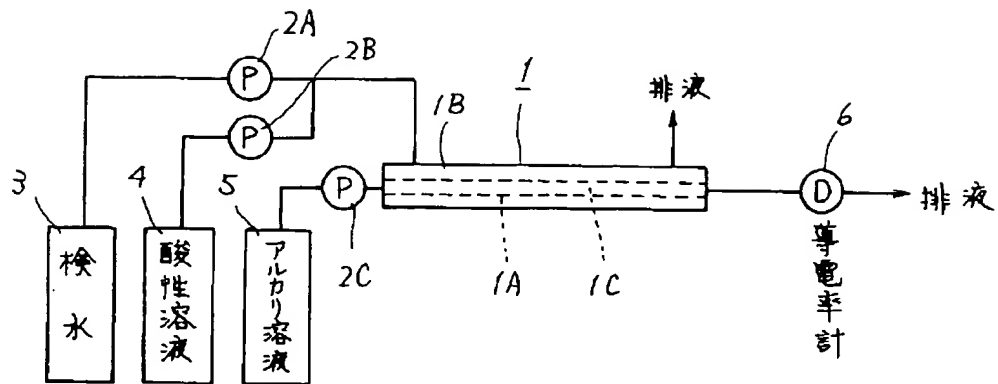
【図2】炭酸イオン濃度と導電率減少量の関係をグラフにした図である。

【図3】(イ)は本発明の炭酸濃度測定方法に用いる他のガス分離装置の斜視図、(ロ)はその他のガス分離装置の斜視図である。

【符号の説明】

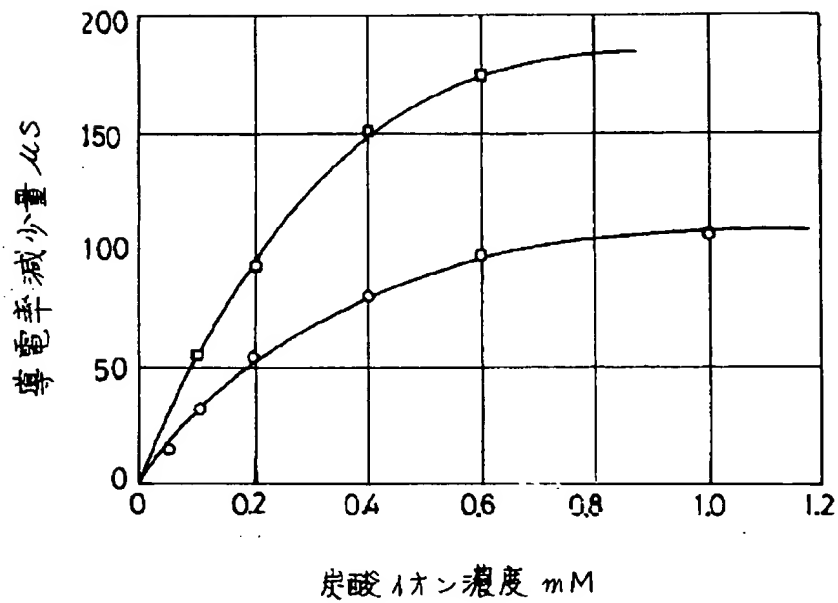
- 1 ガス分離装置
- 1A ガス透過膜チューブ
- 1B 一方の流路
- 1C 他方の流路
- 3 検水
- 4 酸性溶液
- 5 アルカリ溶液
- 6 導電率計

【図1】



1 --- ガス分離装置
 1A --- ガス透過膜チューブ
 1B --- 一方の流路
 1C --- 他方の流路

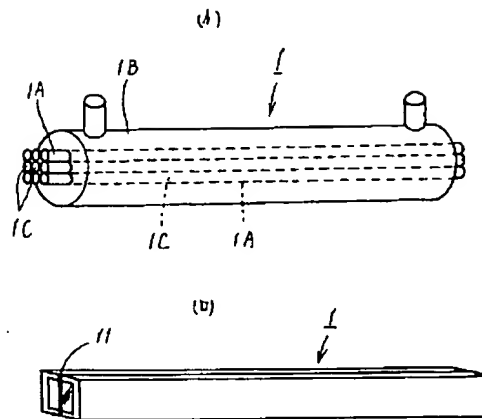
【図2】



酸性添加溶液は1N 硫酸

○ 内管 1mm NaOH
 □ 内管 2mm NaOH

【図3】



*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the carbonic acid density measurement approach which measures the concentration of the carbonic acid in test water.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, an acid is added into test water, carbon dioxide gas (CO₂) is generated, and there is the continuous measurement approach of the carbonate concentration in the liquid of JP,3-3906,B and sulfite concentration as an approach of measuring the component in test water by measuring this carbon dioxide gas.

[0003] This measuring method makes air carrier gas for the carbon dioxide gas which added the sulfuric acid to test water, was made to generate the carbonate ion contained in test water as carbon dioxide gas, and occurred, and is CO₂. It sends into the total and is CO₂. It is the approach of measuring the carbonate concentration in test water etc. from the indicated value of the total.

[0004] Moreover, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL.50, NO.11, SEPTEMBER Perchloric acid and a sulfuric acid are added to test water 1978, vapor liquid separation is carried out with the gas decollator of double pipe structure with the inner tube which made silicon the quality of the material, carbon dioxide gas is dissolved in the pure water which flows the inside of an inner tube, and the approach of measuring the carbonic acid concentration in test water is indicated by measuring conductivity change of the pure water.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the continuous measurement approach of the carbonate concentration in the liquid of JP,3-3906,B of the former among the conventional measuring devices and sulfite concentration is CO₂ which detects the amount of carbon dioxide gas which adds a sulfuric acid and is generated. A limitation is in the total and there is a trouble that sensitometry is low. And carbon dioxide gas is contained also in the air used as carrier gas, this contained carbon dioxide gas will also be measured, and it will be influenced of the carbon dioxide gas contained in air.

[0006] Moreover, the latter ANALYTICAL There is a trouble that there is a limitation in the amount which the carbon dioxide gas by which vapor liquid separation was carried out dissolves in pure water, and this approach also has [the approach of making dissolve carbon dioxide gas in the pure water carried by CHEMISTRY, and measuring the carbonic acid concentration in test water] low sensitometry.

[0007] It was made in order that this invention might solve the above troubles, and it aims at offering the carbonic acid density measurement approach which, at best [precision] moreover, measures the carbonic acid concentration in test water with high sensitometry continuously.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The carbonic acid density measurement approach of this invention separates the passage of a gas decollator by the gas permeable membrane. The test water which added the acidic solution to one passage of this gas decollator, and divided the carbonic acid in test water into

it as carbon dioxide gas is circulated. It is made to react with the carbon dioxide gas which the alkali solution was circulated to the passage of another side, and penetrated the gas permeable membrane of a gas decollator, and the carbonic acid concentration in test water is measured by measuring carbon dioxide gas and the conductivity of the alkali solution which reacted on the lower stream of a river of the passage of another side.

[0009]

[Function] In the above-mentioned configuration, if an acidic solution is added to test water, the carbonic acid in test water will be in the condition of carbon dioxide gas. It reacts with the alkali solution with which this carbon dioxide gas penetrates a gas permeable membrane, and flows the passage of another side, and the conductivity of an alkali solution changes. The variation of conductivity is determined by the amount of the carbonate ion which carbon dioxide gas reacts with an alkali solution, and generates. Therefore, the carbonic acid concentration in test water can be measured by measuring change of the conductivity of an alkali solution with a conductivity meter.

[0010]

[Example] One example of this invention is explained below, referring to a drawing. Drawing 1 is a schematic diagram in the case of measuring continuously the carbonic acid concentration in the test water in one example of this invention.

[0011] In drawing 1, 1 is a gas decollator, among the passage of a pair separated by gas permeable membrane tube 1A, the mixed liquor of test water 3 and an acidic solution 4 is sent in by 1st liquid-sending pump 2A and 2nd liquid-sending pump 2B, and the alkali solution 5 is sent in by 3rd liquid-sending pump 2C from the upstream of passage 1C of another side from the upstream of one passage 1B. One test water 3 and acidic solution 4 of passage 1B are discharged from the downstream as an effluent, and the alkali solution 5 of passage 1C of another side is discharged as an effluent, after flowing into a conductivity meter 6 and measuring conductivity.

[0012] The gas decollator 1 is a long picture-like cylinder, gas permeable membrane tube 1A made from Teflon which penetrates carbon dioxide gas to a central longitudinal direction is arranged, and carbon dioxide gas penetrates it from one passage 1B side to the passage 1C side of another side. Although Teflon is the efficient quality of the material when performing vapor liquid separation, the ingredient of gas permeable membrane tube 1A may not be limited to Teflon, but may be polyethylene, polystyrene, etc.

[0013] Below, the measuring method of the carbonic acid concentration in test water 3 is explained. While driving 1st liquid-sending pump 2A and letting test water 3 flow, 2nd liquid-sending pump 2B is driven, it lets an acidic solution 4 flow, both liquid is mixed, and it sends into one passage 1B of the gas decollator 1. A sulfuric acid (H₂SO₄), perchloric acid (HClO₄), a nitric acid (HNO₃), a hydrochloric acid (HCl), etc. are used for the acidic solution 4 added to test water 3.

[0014] Although carbonic acid (H₂CO₃) is fusing in test water 3, if the above acidic solutions 4 are mixed for this carbonic acid, carbon dioxide gas (CO₂) will occur. Thus, while the carbon dioxide gas which occurred is flowing from the upstream of one passage 1B of the gas decollator 1 to the downstream, only carbon dioxide gas penetrates gas permeable membrane tube 1A, and it flows in in passage 1C of another side.

[0015] 3rd liquid-sending pump 2C drives passage 1C of another side, and the alkali solution 5 is flowing. It makes it possible to measure the carbonic acid concentration of the large range in test water 3 by this alkali solution's 5 having hydroxylation natrium (NaOH), a sodium carbonate (Na₂CO₃), acetic acid natrium (CH₃CO₂Na), etc., being, and changing various concentration of this alkali solution 5.

[0016] The carbon dioxide gas which penetrated gas permeable membrane tube 1A as mentioned above reacts with said alkali solution 5 in passage 1C of another side, and generates a carbonate. For example, when carbon dioxide gas reacts with a sodium hydroxide, it becomes the following reaction formulae.

[0017]

When carbon dioxide gas reacts to a 2 -> Na₂CO₃+H₂O sodium-hydroxide solution 2 NaOH+CO₂, the conductivity of a solution changes. A sodium hydroxide (NaOH) decreases corresponding to the amount of carbon dioxide gas, and the variation of conductivity changes with the amounts which carbonic acid

other ions

Handwritten marks: a large 'X' and a star-like symbol.

sodium (Na_2CO_3) generates. Therefore, the carbonic acid concentration in test water 3 can be measured by measuring the variation ($2[\text{OH}^-] - [\text{CO}_3^{2-}]$) of the conductivity of the alkali solution 5 with a conductivity meter 6 with the conductivity meter 6 installed in the lower stream of a river of passage 1C of another side.

[0018] Drawing 2 is what made the graph carbonate ion concentration and relation of a conductivity decrement ($\mu\text{S}/\text{cm}$, a unit, a micro siemens / cm) in the example which used the 1-N sulfuric acid (H_2SO_4) for the acidic solution 4, and used the hydroxylation sodium (NaOH) of 1mM (a unit, millimolar) and 2mM(s) for the alkali solution 5, and if carbonate ion concentration increases, it shows that conductivity falls.

[0019] Drawing 3 (b) is what showed other examples of the gas decollator 1, and two or more gas permeable membrane tube 1A is arranged in the gas decollator 1. It is constituted so that test water 3 and an acidic solution 4 may flow the alkali solution 5 in gas permeable membrane tube 1A in the passage of the outside of sink and tube 1A. Thus, by arranging two or more gas permeable membrane tube 1A, the surface area of gas permeable membrane tube 1A becomes large, the amount of transparency of the part carbon dioxide gas becomes large, and the sensibility of measurement of carbonic acid concentration becomes high.

[0020] Drawing 3 (b) is what showed the example of others of the gas decollator 1, on both sides of the gas permeable membrane 11, it was crowded and manufactured between two members of the shape of a long picture formed in the shape of a cross-section KO character, and test water 3 and an acidic solution 4 flow to the passage of one side, and the alkali solution 5 already flows to the passage of one side.

[0021] the passage which pours the mixed liquor and the alkali solution 5 of test water 3 and an acidic solution 4 although the mixed liquor of test water 3 and an acidic solution 4 is sent in and the alkali solution 5 is sent in from the upstream of passage 1C of another side from the upstream of one passage 1B in the above-mentioned example -- reverse. That is, you may send in the alkali solution 5 from the upstream of one passage 1B, and may also send in the mixed liquor of test water 3 and an acidic solution 4 from the upstream of passage 1C of another side.

[0022] Moreover, although it constitutes so that the direction where the flowing liquid flows may pour the gas decollator 1 for all of the above-mentioned example from the upstream in the same direction to the downstream, one passage 1B may flow from the upstream to the downstream, and you may make it passage 1C of another side flow from the downstream to the upstream so that phase opposite of the flow of a solution may be carried out. Thus, by making into hard flow the direction where a liquid flows, the carbon dioxide gas which penetrated the gas permeable membrane reacts good with the alkali solution 5, and the accuracy of measurement improves.

[0023]

[Effect of the Invention] In order to make the carbon dioxide gas separated out of test water react with an alkali solution and to measure it according to this invention as mentioned above, sensitometry improves. And in order to carry out vapor liquid separation, using the carbonic acid in test water as carbon dioxide gas, it is not influenced of the quality of a concomitant in test water. Furthermore, measurement of the carbonic acid concentration of the large range in test water is attained by changing the concentration of the alkali solution which flows one passage.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

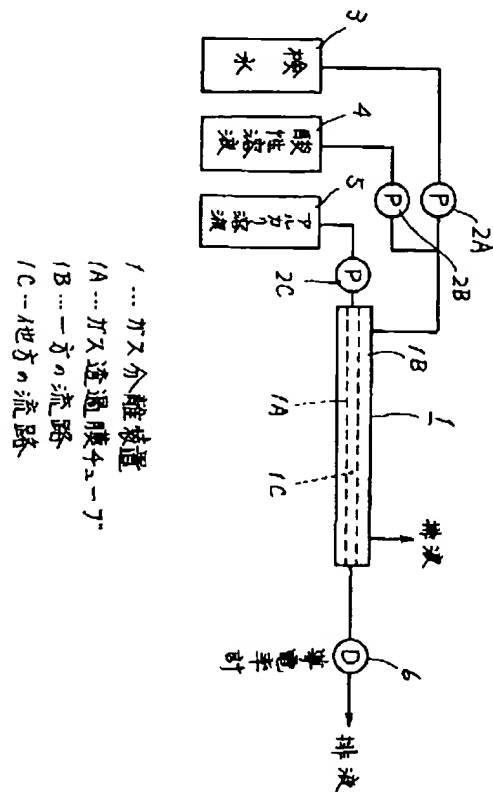
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Separate the passage of a gas decollator by the gas permeable membrane, and the test water which added the acidic solution to one passage of this gas decollator, and divided the carbonic acid in test water into it as carbon dioxide gas is circulated. The carbonic acid density measurement approach characterized by measuring the carbonic acid concentration in test water by measuring the conductivity of the alkali solution which was made to react with the carbon dioxide gas which the alkali solution was circulated to the passage of another side, and penetrated the gas permeable membrane of a gas decollator, and reacted with carbon dioxide gas on the lower stream of a river of the passage of another side.

[Translation done.]

Drawing selection **Representative drawing**



[Translation done.]